

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Application of :

Melaine KLASSEN-MEMMER et al.

Serial No. :

Filed : September 16, 2003

For : LIQUID-CRYSTALLINE MEDIUM

SUBMISSION OF PRIORITY DOCUMENT(S)

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

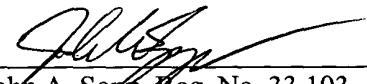
Submitted herewith is a certified copy of each of the below-identified document(s),
benefit of priority of each of which is claimed under 35 U.S.C. § 119:

COUNTRY	APPLICATION NO.	FILING DATE
Germany	102 42 979.0	17 SEPT 02

Acknowledgment of the receipt of the above document(s) is requested.

No fee is believed to be due in association with this filing, however, the Commissioner is hereby authorized to charge fees under 37 C.F.R. §§ 1.16 and 1.17 which may be required to facilitate this filing, or credit any overpayment to Deposit Account No. 13-3402.

Respectfully submitted,


John A. Sopp, Reg. No. 33,103
Attorney for Applicants

MILLEN, WHITE, ZELANO
& BRANIGAN, P.C.
Arlington Courthouse Plaza I
2200 Clarendon Blvd. Suite 1400
Arlington, Virginia 22201
Telephone: (703) 243-6333
Facsimile: (703) 243-6410

Attorney Docket No.: MERCK-2776

Date: September 16, 2003
K:\Merck\2776\Submission of Priority Documents.doc

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen: 102 42 979.0

Anmeldetag: 17. September 2002

Anmelder/Inhaber: Merck Patent GmbH,
Darmstadt/DE

Bezeichnung: Flüssigkristallines Medium

IPC: C 09 K, G 02 F

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 12. Juni 2003
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

A handwritten signature in black ink, appearing to read "Höß".

Höß

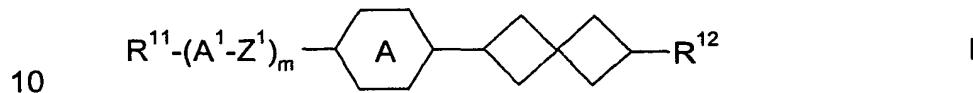
**Merck Patent Gesellschaft
mit beschränkter Haftung**

64271 Darmstadt

Flüssigkristallines Medium

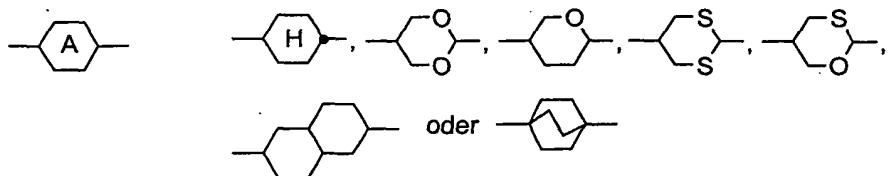
Flüssigkristallin s Medium

Die Erfindung betrifft ein flüssigkristallines Medium auf der Basis eines
 5 Gemisches von polaren Verbindungen mit negativer dielektrischer Anisotropie, welches mindestens eine Verbindung der Formel I,



worin

- 15 R^{11} einen unsubstituierten, einen einfach durch CN oder CF_3
 oder mindestens einfach durch Halogen substituierten
 Alkyl- oder Alkenyrest mit bis zu 15 C-Atomen, wobei in
 diesen Resten auch eine oder mehrere CH_2 -Gruppen
 durch $-\text{O}-$, $-\text{S}-$,  , $-\text{C}\equiv\text{C}-$, $-\text{OC-O-}$, oder
 20 $-\text{O-CO-}$ so ersetzt sein können, dass O-Atome nicht direkt
 miteinander verknüpft sind,
- 25 A^1 a) einen 1,4-Cyclohexenylen- oder 1,4-Cyclohexylenrest,
 worin eine oder zwei nicht benachbarte CH_2 -Gruppen
 durch $-\text{O-}$ oder $-\text{S-}$ ersetzt sein können,
- b) einen 1,4-Phenylenrest, worin eine oder zwei CH-Gruppen
 durch N ersetzt sein können,
- c) einen Rest aus der Gruppe Piperidin-1,4-diyl-,
 30 1,4-Bicyclo[2,2,2]-octylen-, einen Naphthalin-2,6-diyl,
 Decahydronaphthalin-2,6-diyl, 1,2,3,4-Tetrahydro-
 naphthalin-2,6-diyl, Phenanthren-2,7-diyl, Fluoren-2,7-diyl,
 35 wobei die Reste a), b) und c) ein oder mehrfach durch
 Halogenatome substituiert sein können,

Z¹

-CO-O-, -O-CO-, -CF₂O-, -OCF₂-, -CH₂O-, -OCH₂-,
 -CH₂CH₂-, -(CH₂)₄-, -C₂F₄-, -CH₂CF₂-, -CF₂CH₂-, -CF=CF-,
 10 -CH=CF-, -CF=CH-, -CH=CH-, -C≡C- oder eine Einfach-
 bindung,

R¹²

Alkenyl mit 2-7 C-Atomen und

m

0, 1 oder 2

bedeuten,

enthält.

20

Derartige Medien sind insbesondere für elektrooptische Anzeigen mit einer Aktivmatrix-Addressierung basierend auf dem ECB-Effekt sowie für IPS-Anzeigen (In plane switching) zu verwenden.

25

Das Prinzip der elektrisch kontrollierten Doppelbrechung, der ECB-Effekt (electrically controlled birefringence) oder auch DAP-Effekt (Deformation aufgerichteter Phasen) wurde erstmals 1971 beschrieben (M.F. Schieckel und K. Fahrenschon, "Deformation of nematic liquid crystals with vertical orientation in electrical fields", Appl. Phys. Lett. 19 (1971), 3912). Es folgten Arbeiten von J.F. Kahn (Appl. Phys. Lett. 20 (1972), 1193) und G. Labrunie und J. Robert (J. Appl. Phys. 44 (1973), 4869).

30

Die Arbeiten von J. Robert und F. Clerc (SID 80 Digest Techn. Papers (1980), 30), J. Duchene (Displays 7 (1986), 3) und H. Schad (SID 82 Digest Techn. Papers (1982), 244) haben gezeigt, dass flüssigkristalline Phasen hohe Werte für das Verhältnis der elastischen Konstanten K₃/K₁,

35

- hohe Werte für die optische Anisotropie Δn und Werte für die dielektrische Anisotropie $\Delta \epsilon$ Werte -0,5 und -5 aufweisen müssen, um für hochinformative Anzeigeelemente basierend auf dem ECB-Effekt eingesetzt werden zu können. Auf dem ECB-Effekt basierende elektrooptische Anzeigeelemente weisen eine homöotrope Randorientierung auf. Auch bei Anzeigen, die den sogenannten IPS-Effekt verwenden, können dielektrisch negative Flüssigkristallmedien zum Einsatz kommen
- 10 Für die technische Anwendung dieses Effektes in elektrooptischen Anzeigeelementen werden FK-Phasen benötigt, die einer Vielzahl von Anforderungen genügen müssen. Besonders wichtig sind hier die chemische Beständigkeit gegenüber Feuchtigkeit, Luft und physikalischen Einflüssen wie Wärme, Strahlung im infraroten, sichtbaren und ultravioletten Bereich und elektrische Gleich- und Wechselfelder.
- 15
- Ferner wird von technisch verwendbaren FK-Phasen eine flüssigkristalline Mesophase in einem geeigneten Temperaturbereich und eine niedrige Viskosität gefordert.
- 20 In keiner der bisher bekannten Reihen von Verbindungen mit flüssigkristalliner Mesophase gibt es eine Einzelverbindung, die allen diesen Erfordernissen entspricht. Es werden daher in der Regel Mischungen von zwei bis 25, vorzugsweise drei bis 18, Verbindungen hergestellt, um als FK-
- 25 Phasen verwendbare Substanzen zu erhalten. Optimale Phasen konnten jedoch auf diese Weise nicht leicht hergestellt werden, da bisher keine Flüssigkristallmaterialien mit deutlich negativer dielektrischer Anisotropie und ausreichender Langzeitstabilität zur Verfügung standen.
- 30 Matrix-Flüssigkristallanzeigen (MFK-Anzeigen) sind bekannt. Als nichtlineare Elemente zur individuellen Schaltung der einzelnen Bildpunkte können beispielsweise aktive Elemente (d.h. Transistoren) verwendet werden. Man spricht dann von einer "aktiven Matrix", wobei man zwei Typen unterscheiden kann:
- 35

1. MOS (Metal Oxide Semiconductor)-Transistoren auf Silizium-Wafer als Substrat.
- 5 2. Dünnfilm-Transistoren (TFT) auf einer Glasplatte als Substrat.

Bei Typ 1 wird als elektrooptischer Effekt üblicherweise die dynamische Streuung oder der Guest-Host-Effekt verwendet. Die Verwendung von ein-kristallinem Silizium als Substratmaterial beschränkt die Displaygröße, da auch die modularartige Zusammensetzung verschiedener Teildisplays an den Stößen zu Problemen führt.

Bei dem aussichtsreicheren Typ 2, welcher bevorzugt ist, wird als elektrooptischer Effekt üblicherweise der TN-Effekt verwendet.

15 Man unterscheidet zwei Technologien: TFT's aus Verbindungshalbleitern wie z.B. CdSe oder TFT's auf der Basis von polykristallinem oder amorphem Silizium. An letzterer Technologie wird weltweit mit großer Intensität gearbeitet.

20 Die TFT-Matrix ist auf der Innenseite der einen Glasplatte der Anzeige aufgebracht, während die andere Glasplatte auf der Innenseite die transparente Gegenelektrode trägt. Im Vergleich zu der Größe der Bildpunkt-Elektrode ist der TFT sehr klein und stört das Bild praktisch nicht. Diese 25 Technologie kann auch für voll farbtaugliche Bilddarstellungen erweitert werden, wobei ein Mosaik von roten, grünen und blauen Filtern derart angeordnet ist, dass je ein Filterelement einem schaltbaren Bildelement gegenüber liegt.

30 Die bisher bekannten TFT-Anzeigen arbeiten üblicherweise als TN-Zellen mit gekreuzten Polarisatoren in Transmission und sind von hinten beleuchtet.

35 Der Begriff MFK-Anzeigen umfasst hier jedes Matrix-Display mit integrierten nichtlinearen Elementen, d.h. neben der aktiven Matrix auch Anzeigen mit passiven Elementen wie Varistoren oder Dioden (MIM = Metall-Isolator-Metall).

- Derartige MFK-Anzeigen eignen sich insbesondere für TV-Anwendungen (z.B. Taschenfernseher) oder für hochinformative Displays in Automobil- oder Flugzeugbau. Neben Problemen hinsichtlich der Winkelabhängigkeit des Kontrastes und der Schaltzeiten resultieren bei MFK-Anzeigen Schwierigkeiten bedingt durch nicht ausreichend hohen spezifischen Widerstand der Flüssigkristallmischungen [TOGASHI, S., SEKIGUCHI, K., TANABE, H., YAMAMOTO, E., SORIMACHI, K., TAJIMA, E., WATANABE, H., SHIMIZU, H., Proc. Eurodisplay 84, Sept. 1984: A 210-288 Matrix LCD Controlled by Double Stage Diode Rings, p. 141 ff, Paris; STROMER, M., Proc. Eurodisplay 84, Sept. 1984: Design of Thin Film Transistors for Matrix Adressing of Television Liquid Crystal Displays, p. 145 ff, Paris]. Mit abnehmendem Widerstand verschlechtert sich der Kontrast einer MFK-Anzeige. Da der spezifische Widerstand der Flüssigkristallmischung durch Wechselwirkung mit den inneren Oberflächen der Anzeige im allgemeinen über die Lebenszeit einer MFK-Anzeige abnimmt, ist ein hoher (Anfangs)-Widerstand sehr wichtig für Anzeigen die akzeptable Widerstandswerte über eine lange Betriebsdauer aufweisen müssen.
- Der Nachteil der bisher bekannten MFK-TN-Anzeigen beruht in ihrem vergleichsweise niedrigen Kontrast, der relativ hohen Blickwinkelabhängigkeit und der Schwierigkeit in diesen Anzeigen Graustufen zu erzeugen.
- Aus der EP 0 474 062 sind MFK-Anzeigen basierend auf dem ECB-Effekt bekannt. Die dort beschriebenen FK-Mischungen basierend auf 2,3-Difluorphenyl-Derivaten, welche eine Ester-, Ether-oder Ethylbrücke enthalten, und weisen niedrige Werte der "voltage holding ratio" (HR) nach UV-Belastung auf.
- Es besteht somit immer noch ein großer Bedarf nach MFK-Anzeigen mit sehr hohem spezifischen Widerstand bei gleichzeitig großem Arbeitstemperaturbereich, kurzen Schaltzeiten und niedriger Schwellenspannung, mit deren Hilfe verschiedene Graustufen erzeugt werden können.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, MFK-Anzeigen welche auf dem ECB- oder auf dem IPS-Effekt beruhen, bereitzustellen, die die oben angegebenen Nachteile nicht oder nur in geringerem Maße und gleichzeitig sehr hohe spezifische Widerstände aufweisen.

5

Es wurde nun gefunden, dass diese Aufgabe gelöst werden kann, wenn man in diesen Anzeigeelementen nematische Flüssigkristallmischungen verwendet, die mindestens eine Verbindung der Formel I enthalten.

10

Gegenstand der Erfindung ist somit ein flüssigkristallines Medium auf der Basis eines Gemisches von polaren Verbindungen mit negativer dielektrischer Anisotropie, welches mindestens eine Verbindung der Formel I enthält.

15

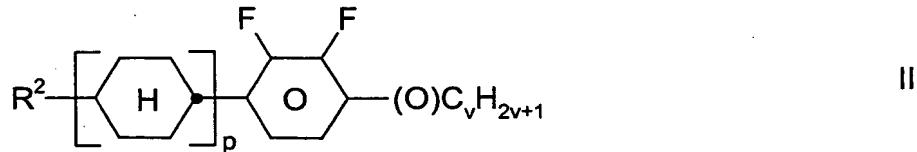
Die erfindungsgemäßen Mischungen zeigen sehr günstige Werte für die kapazitive Schwelle, relativ hohe Werte für die Holding Ratio und gleichzeitig eine sehr gute Tieftemperaturstabilität sowie sehr geringe Rotationsviskositäten.

20

Einige bevorzugte Ausführungsformen werden im folgenden genannt:

a) Flüssigkristallines Medium, welches zusätzlich eine oder mehrere Verbindungen der Formel II enthält,

25



30

worin

R^2 die Bedeutung von R^1 hat,

35

p 1 oder 2, und

v 1 bis 6

bedeutet.

5

- b) Flüssigkristallines Medium, welches zusätzlich eine oder mehrere Verbindungen der Formel III enthält:

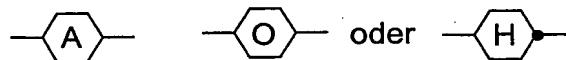
10



worin

15

R³¹ und R³² jeweils unabhängig voneinander einen geradkettigen Alkyl-, Alkenyl- oder Alkoxyrest mit bis zu 12 C-Atomen, und



20

bedeuten.

- c) Flüssigkristallines Medium, welches ein, zwei, drei, vier oder mehr, vorzugsweise ein oder zwei Verbindungen der Formel I enthält.

25

- d) Flüssigkristallines Medium, worin R¹¹ in Formel I vorzugsweise folgende Bedeutungen hat. Vorzugsweise bedeutet R¹¹ geradkettiges Alkyl, Vinyl, 1E-Alkenyl oder 3-Alkenyl.

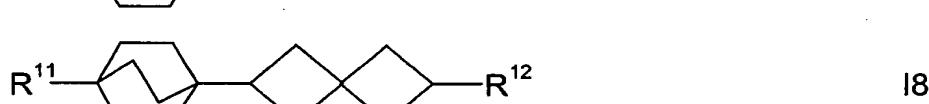
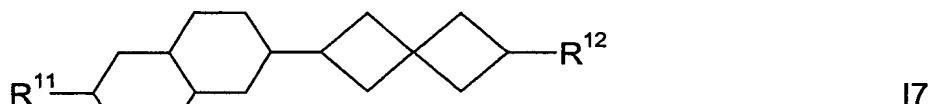
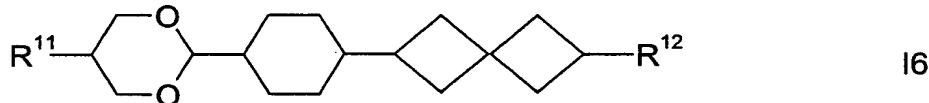
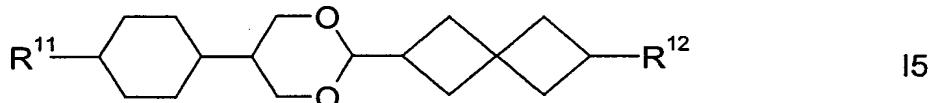
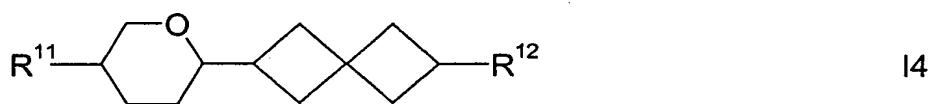
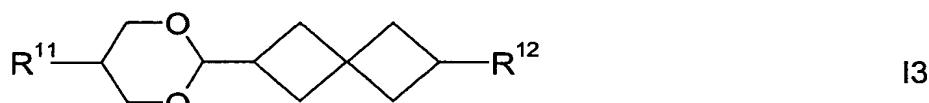
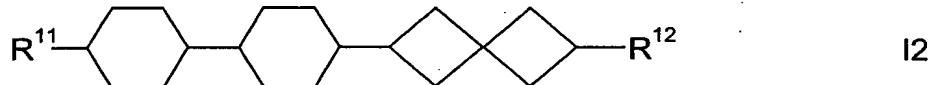
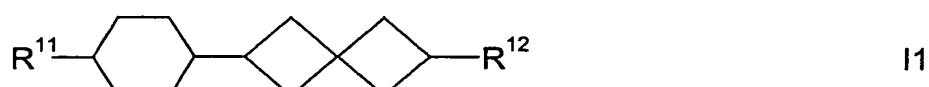
30

R¹² bedeutet vorzugsweise CH₂=CH, CH₃-CH=CH, C₃H₇-CH=CH, CH₂=CH-C₂H₅ oder CH₃-CH=CH-C₂H₅.

35

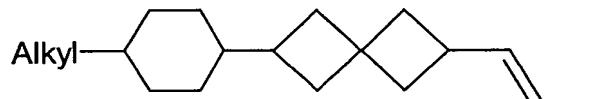
- e) Flüssigkristallines Medium, wobei der Anteil an Verbindungen der Formel I im Gesamtgemisch mindestens 5 Gew.%, vorzugsweise mindestens 10 Gew.%, beträgt.

- f) Flüssigkristallines Medium, wobei der Anteil an Verbindungen der Formel II im Gesamtgemisch mindestens 20 Gew.-% beträgt.
- 5 g) Flüssigkristallines Medium, wobei der Anteil den Verbindungen der Formel III im Gesamtgemisch mindestens 5 Gew.-% beträgt.
- 10 h) Flüssigkristallines Medium, welches mindestens eine Verbindung ausgewählt aus den Teilformeln I1 bis I8 enthält:

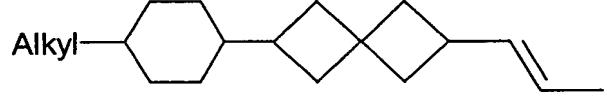


Besonders bevorzugte Medien enthalten eine oder mehrere Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe der Verbindungen der Formeln

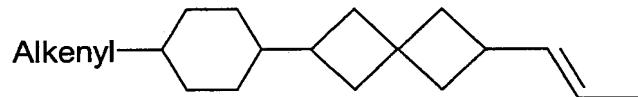
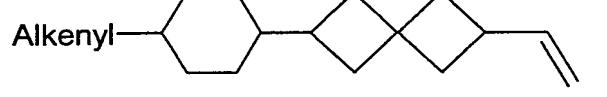
5



10

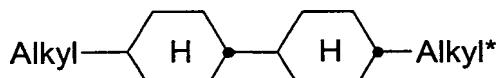


15



- i) Flüssigkristallines Medium, welches zusätzlich eine Verbindung ausgewählt aus den Formeln IIIa bis IIIf enthält:

20

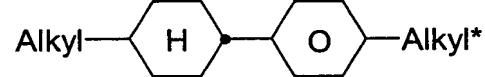


IIIa

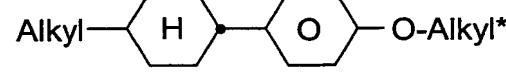


IIIb

25

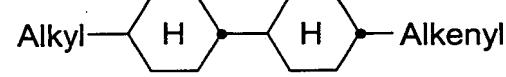


IIIc

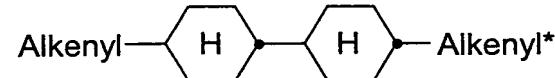


IIId

30



IIIe



IIIf

35

worin

Alkyl und

Alkyl* jeweils unabhängig voneinander einen geradkettigen
Alkylrest mit 1-6 C-Atomen, und

5

Alkenyl und

Alkenyl* jeweils unabhängig voneinander einen geradkettigen
Alkenylrest mit 2-6 C-Atomen

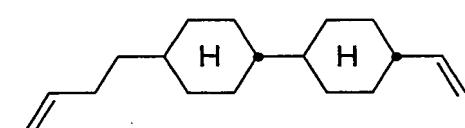
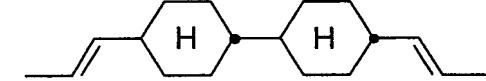
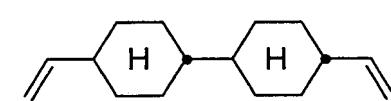
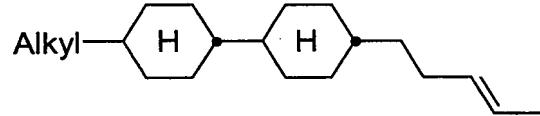
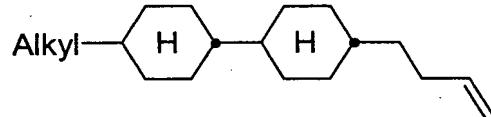
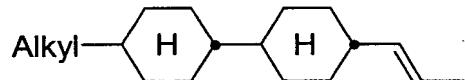
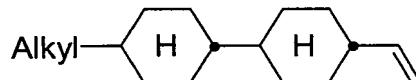
10

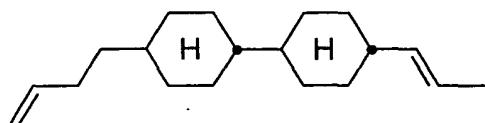
bedeuten.

Vorzugsweise enthält das erfindungsgemäße Medium mindestens
eine Verbindung der Formel IIIa, Formel IIIb und/oder Formel IIIe.

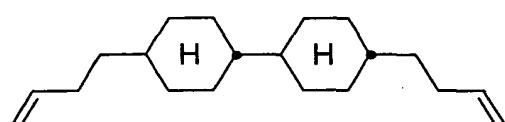
15

Besonders bevorzugte Verbindungen der Formeln IIIe und IIIf werden
nachfolgend genannt:





5



10

j) Flüssigkristallines Medium, welches im wesentlichen aus:

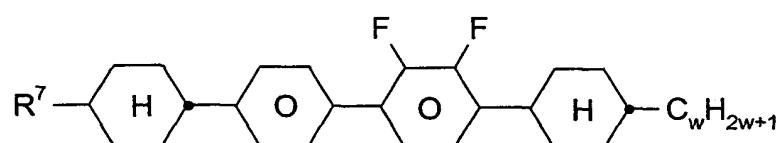
5-30 Gew.-% einer oder mehrerer Verbindungen der Formel I1
und

15

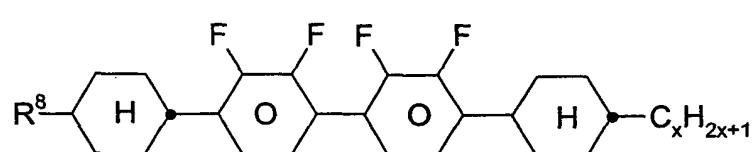
20-70 Gew.-% einer oder mehrerer Verbindungen der Formel II

besteht.

20

k) Flüssigkristallines Medium, welches zusätzlich eine oder mehrere
Verbindungen der Formeln

25



30

worin

R⁷ und R⁸ jeweils unabhängig voneinander eine der in Anspruch 1
für R¹¹ angegebenen Bedeutung haben, und

35

w und x jeweils unabhängig voneinander 1 bis 6

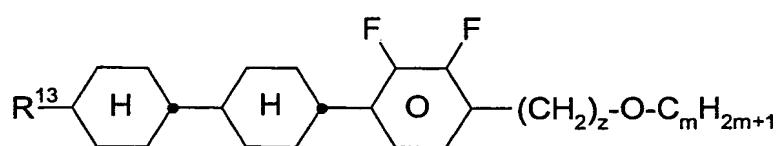
bedeuten,

enthält.

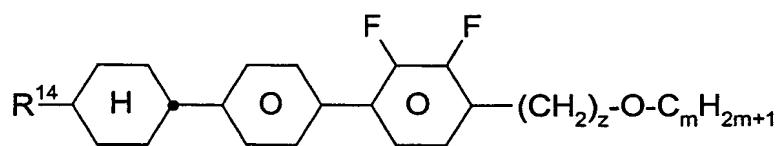
5

- I) Flüssigkristallines Medium, welches zusätzlich eine oder mehrere Verbindungen der Formeln

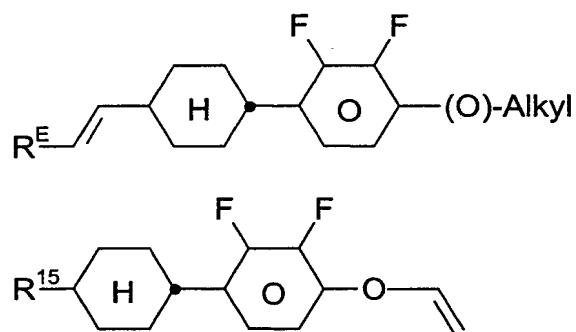
10



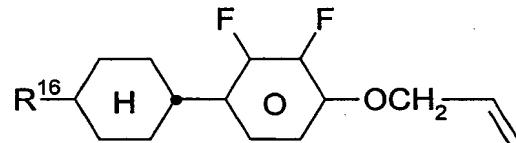
15



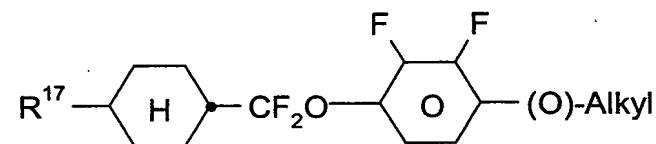
20



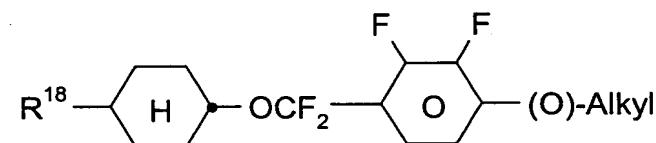
25

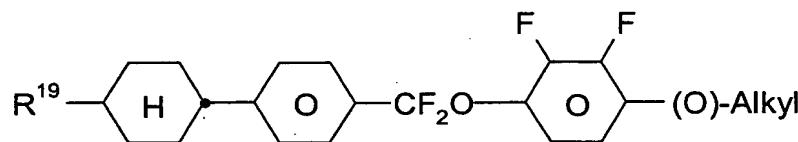


30

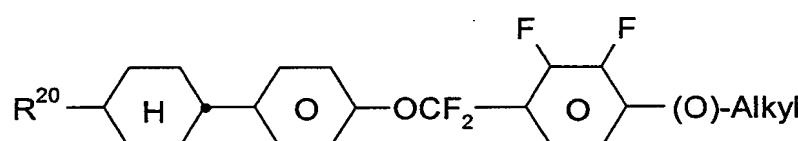


35

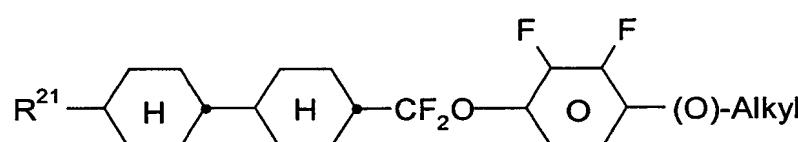




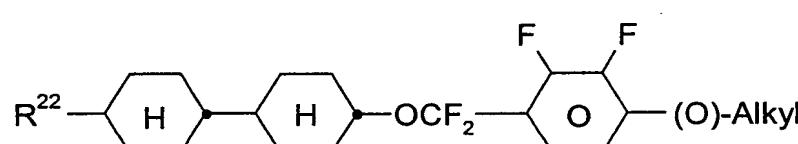
5



10



15



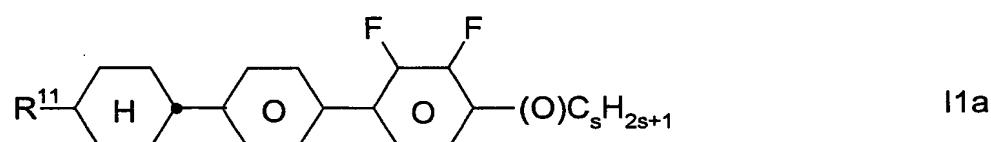
enthält.

20

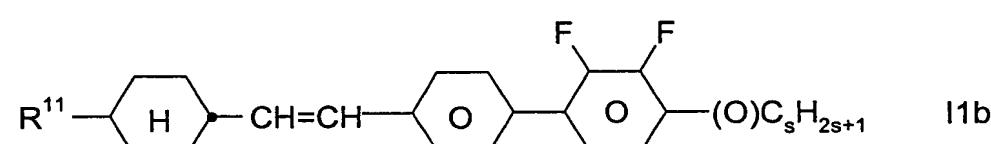
worin R^{13} - R^{22} jeweils unabhängig voneinander, die für R^{11} , R^{12} oder R^{21} angegebenen Bedeutungen haben und z und m jeweils unabhängig voneinander 1-6 bedeuten. R^E bedeutet H, CH₃, C₂H₅ oder n-C₃H₇.

25

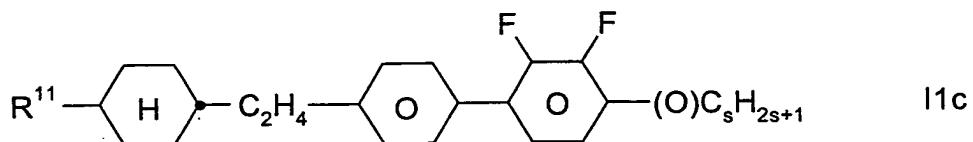
- m) Flüssigkristallines Medium, worin die Verbindung der Formel I1 ausgewählt ist aus der Gruppe I1a bis I1g:



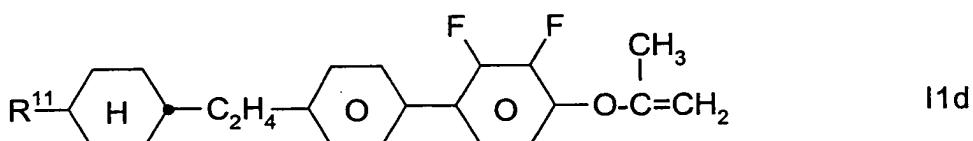
30



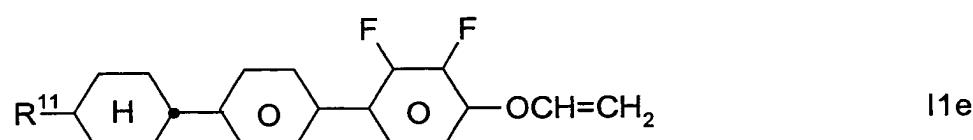
35



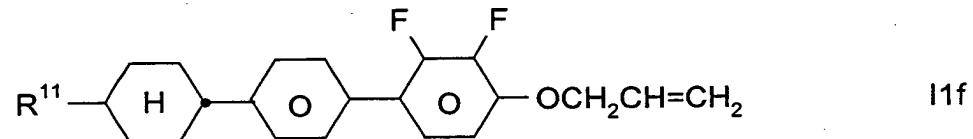
5



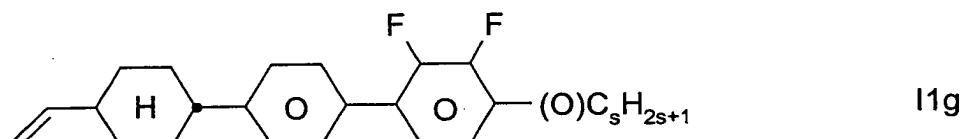
10



15



20



25
j

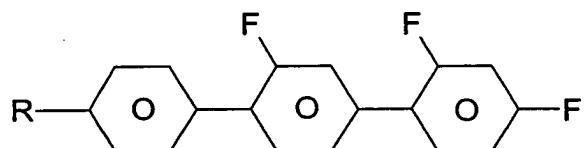
worin R¹¹ die in Anspruch 1 für R¹ angegebene Bedeutung hat, und s 1-12 ist. Vorzugsweise bedeutet R¹¹ geradkettiges Alkyl mit 1 bis 6 C-Atomen, Vinyl, 1E-Alkenyl oder 3E-Alkenyl.

n) Flüssigkristallines Medium enthaltend eine oder mehrere Verbindungen der Formel I1a und/oder I1g.

30

- o) Flüssigkristallines Medium enthaltend zusätzlich ein oder mehrere Verbindungen der Formel,

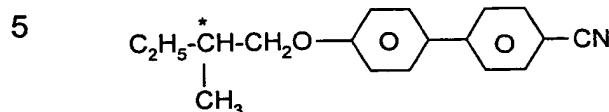
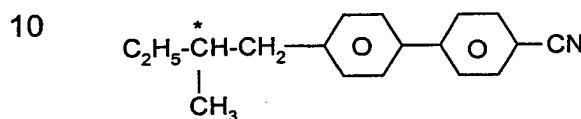
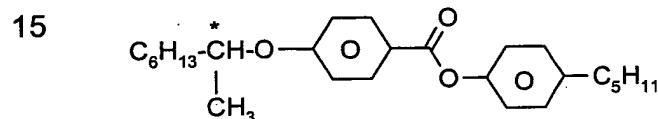
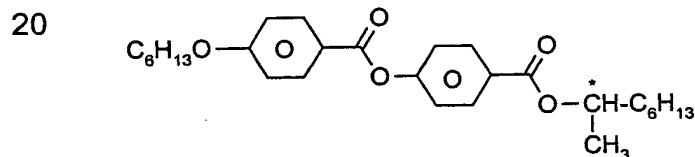
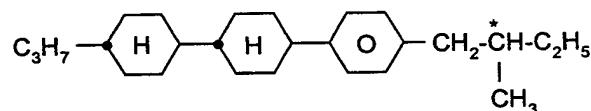
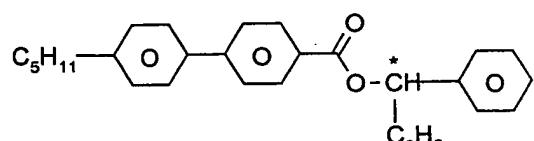
35

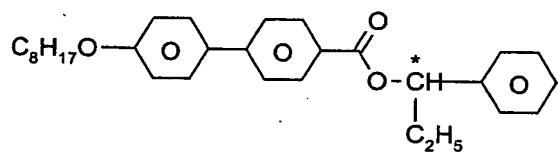
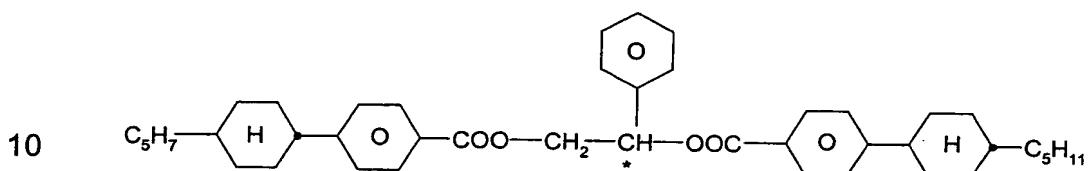
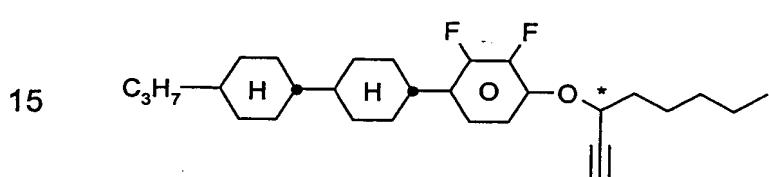
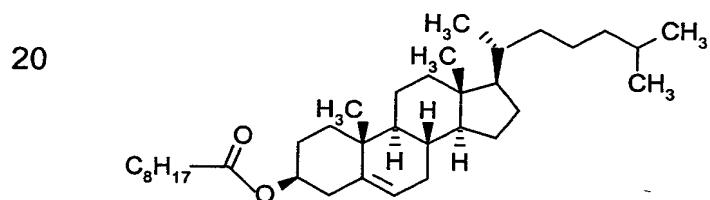
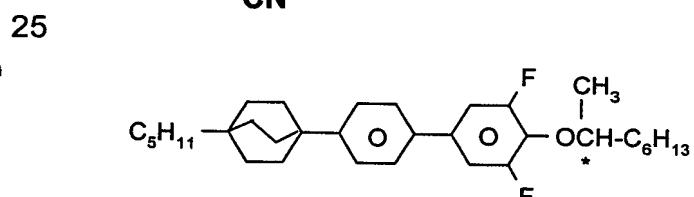
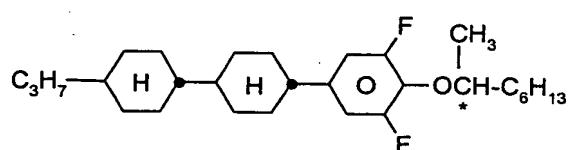


worin R Alkyl, Alkenyl, Alkoxy, Alkenyloxy mit 1 bzw. 2 bis 6 C-Atomen bedeutet.

- 5 Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist eine elektrooptische Anzeige mit einer Aktivmatrix-Addressierung basierend auf dem ECB-Effekt, dadurch gekennzeichnet, dass sie als Dielektrikum ein flüssigkristallines Medium nach einem der Ansprüche 1 bis 12 enthält.
- 10 Vorzugsweise weist die Flüssigkristallmischung einen nematischen Phasenbereich von mindestens 60 K und eine Fließviskosität ν_{20} von maximal $30 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ bei 20°C auf.
- 15 Die erfindungsgemäße Flüssigkristallmischung weist ein $\Delta\epsilon$ von etwa -0,5 bis -6,0, insbesondere von etwa -3,0 bis -4,5 auf, wobei $\Delta\epsilon$ die dielektrische Anisotropie bedeutet. Die Rotationsviskosität γ_1 ist vorzugsweise $< 150 \text{ mPa}\cdot\text{s}$, insbesondere $< 140 \text{ mPa}\cdot\text{s}$.
- 20 Die Doppelbrechung Δn in der Flüssigkristallmischung liegt, in der Regel, zwischen 0,07 und 0,15, vorzugsweise zwischen 0,08 und 0,12 und/oder die Dielektrizitätskonstante $\epsilon_{||}$ ist größer oder gleich 3, vorzugsweise 3,2 bis 8,5.
- 25 Die Dielektrika können auch weitere, dem Fachmann bekannte und in der Literatur beschriebenen Zusätze enthalten.
- 30 Beispielsweise können 0-15 % pleochroitische Farbstoffe zugesetzt werden, ferner Leitsalze, vorzugsweise Ethyldimethyldodecylammonium-4-hexaoxybenzoat, Tetrabutylammoniumtetraphenylboranat oder Komplexsalze von Kronenethern (vgl. z.B. Haller et al., Mol. Cryst. Liq. Cryst. Band 24, Seiten 249- 258 (1973)) zur Verbesserung der Leitfähigkeit oder Substanzen zur Veränderung der dielektrischen Anisotropie, der Viskosität und/oder der Orientierung der nematischen Phasen. Derartige Substanzen sind z. B. in den DE-OS 22 09 127, 22 40 864, 23 21 632, 23 38 281, 35 24 50 088, 26 37 430 und 28 53 728 beschrieben.

Nachfolgend werden Dotierstoffe angegeben, die den erfindungsgemäßen Mischungen zugesetzt werden können:

**C 15****CB 15****CM 21****R/S-811****CM 44****CM 45**

**CM 47****R/S-1011****R/S-3011****CN****R/S-4011****R/S-2011**

- Die einzelnen Komponenten der Formel I, II und III der erfindungsgemäßen Flüssigkristallphasen sind entweder bekannt oder ihre Herstellungsweisen sind für den einschlägigen Fachmann aus dem Stand der Technik ohne weiteres abzuleiten, da sie auf in der Literatur beschriebenen Standardverfahren basieren.
- Die nematischen Flüssigkristallmischungen in den erfindungsgemäßen Anzeigen enthalten in der Regel zwei Komponenten A und B, die ihrerseits aus einer oder mehreren Einzelverbindungen bestehen.
- Die Komponente A weist eine deutlich negative dielektrische Anisotropie auf und verleiht der nematischen Phase eine dielektrische Anisotropie von $\leq -0,3$. Sie enthält bevorzugt Verbindungen der Formeln I und II.
- Der Anteil der Komponente A liegt vorzugsweise zwischen 45 und 100 %, insbesondere zwischen 60 und 100 %.
- Für Komponente A wird vorzugsweise eine (oder mehrere) Einzelverbindung(en) gewählt, die einen Wert von $\Delta\epsilon \leq -0,8$ haben. Dieser Wert muss umso negativer sein, je kleiner der Anteil A an der Gesamtmasse ist.
- Die Komponente B weist eine ausgeprägte Nematogenität und eine Fließviskosität von nicht mehr als $30 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, vorzugsweise nicht mehr als $25 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, bei 20°C auf.
- Besonders bevorzugte Einzelverbindungen der Komponente B sind extrem niedrig viskose nematische Flüssigkristalle mit einer Fließviskosität von nicht mehr als 18, vorzugsweise nicht mehr als $12 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, bei 20°C .
- Komponente B ist monotrop oder enantiotrop nematisch, weist keine smektischen Phasen auf und kann in Flüssigkristallmischungen das Auftreten von smektischen Phasen bis zu sehr tiefen Temperaturen verhindern. Versetzt man beispielsweise eine smektische Flüssigkristallmischung mit jeweils verschiedenen Materialien mit hoher Nematogenität, so kann durch den erzielten Grad der Unterdrückung smektischer Phasen die Nematogenität dieser Materialien verglichen werden.

Dem Fachmann sind aus der Literatur eine Vielzahl geeigneter Materialien bekannt. Besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel III.

5 Daneben können diese Flüssigkristallphasen auch mehr als 18 Komponenten, vorzugsweise 18 bis 25 Komponenten, enthalten.

Vorzugsweise enthalten die Phasen 4 bis 15, insbesondere 5 bis 12, Verbindungen der Formeln I, II und optional III.

10 Neben Verbindungen der Formeln I, II und III können auch noch andere Bestandteile zugegen sein, z. B. in einer Menge von bis zu 45 % der Gesamtmischung, vorzugsweise jedoch bis zu 35 %, insbesondere bis zu 10 %.

15 Die anderen Bestandteile werden vorzugsweise ausgewählt aus den nematischen oder nematogenen Substanzen, insbesondere den bekannten Substanzen, aus den Klassen der Azoxybenzole, Benzylidenaniline, Biphenyle, Terphenyle, Phenyl oder Cyclohexylbenzoate, Cyclohexan-carbonsäurephenyl- oder -cyclohexylester, Phenylcyclohexane, Cyclohexylbiphenyle, Cyclohexylcyclohexane, Cyclohexylnaphthaline, 1,4-Bis-cyclohexylbiphenyle oder Cylohexylpyrimidine, Phenyl- oder Cyclohexyldioxane, gegebenenfalls halogenierten Stilbene, Benzylphenylether, Tolane und substituierten Zimtsäuren.

20 25 Die wichtigsten als Bestandteile derartiger Flüssigkristallphasen in Frage kommenden Verbindungen lassen sich durch die Formel IV charakterisieren,

30 $R^9-L-G-E-R^{10}$ IV

35 worin L und E je ein carbo- oder heterocyclisches Ringsystem aus der aus 1,4-disubstituierten Benzol- und Cyclohexanringen, 4,4'-disubstituierten Biphenyl-, Phenylcyclohexan- und Cyclohexylcyclohexansystemen,

2,5-disubstituierten Pyrimidin- und 1,3-Dioxanringen, 2,6-disubstituierten Naphthalin, Di- und Tetrahydronaphthalin, Chinazolin und Tetrahydro-chinazolin gebildeten Gruppe,

5

G	-CH=CH-	-N(O)=N-
	-CH-CQ-	-CH=N(O)-
	-C≡C-	-CH ₂ -CH ₂ -
10	-CO-O-	-CH ₂ -O-
	-CO-S-	-CH ₂ -S-
	-CH=N-	-COO-Phe-COO-
	-CF ₂ O-	-CF=CF-

15 oder eine C-C-Einfachbindung, Q Halogen, vorzugsweise Chlor, oder -CN, und R⁹ und R¹⁰ jeweils Alkyl, Alkenyl, Alkoxy, Alkanoyloxy oder Alkoxy carbonyloxy mit bis zu 18, vorzugsweise bis zu 8 Kohlenstoffatomen, oder einer dieser Reste auch CN, NC, NO₂, NCS, CF₃, F, Cl oder Br bedeuten.

20 Bei den meisten dieser Verbindungen sind R⁹ und R¹⁰ voneinander verschieden, wobei einer dieser Reste meist eine Alkyl- oder Alkoxygruppe ist. Auch andere Varianten der vorgesehenen Substituenten sind gebräuchlich. Viele solcher Substanzen oder auch Gemische davon sind im Handel erhältlich. Alle diese Substanzen sind nach literaturbekannten
25 Methoden herstellbar.

Es versteht sich für den Fachmann von selbst, dass die erfindungsgemäße ECB-Mischung auch Verbindungen enthalten kann, worin beispielsweise H, N, O, Cl, F durch die entsprechenden Isotope ersetzt sind.

30 Der Aufbau der erfindungsgemäßen Flüssigkristallanzeigen entspricht der üblichen Geometrie, wie sie z.B. in EP-OS 0 240 379, beschrieben wird.

35 Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung erläutern, ohne sie zu begrenzen. Vor- und nachstehend bedeuten Prozentangaben Gewichtsprozent; alle Temperaturen sind in Grad Celsius angegeben.

Vorzugsweise enthalten die erfindungsgemäßen Mischungen neben den Verbindungen der Formeln I eine oder mehrere Verbindungen der nachfolgend genannten Verbindungen.

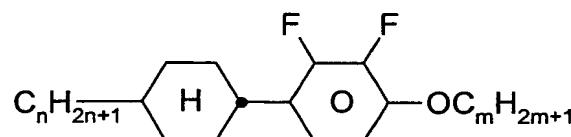
5

Folgende Abkürzungen werden verwendet:

(n, m = 1-6; z = 1-6)

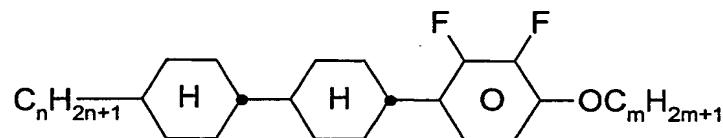
10

PCH-nOmFF



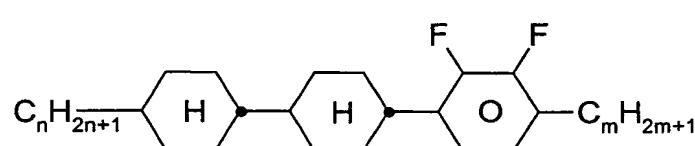
15

CCP-nOmFF



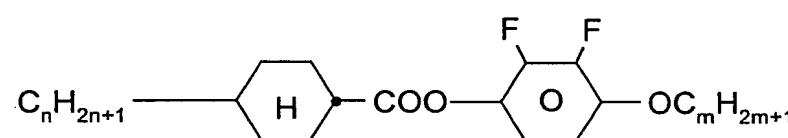
20

CCP-nmFF

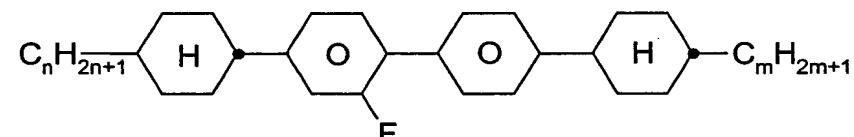


25

D-nOmFF

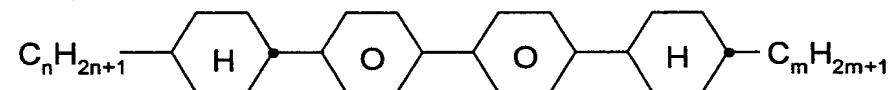


CBC-nmF

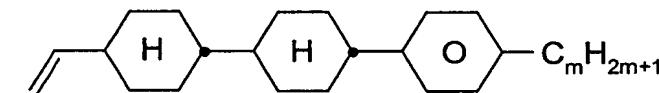


30

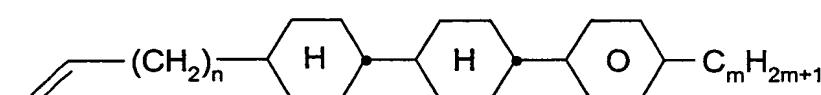
CBC-nm



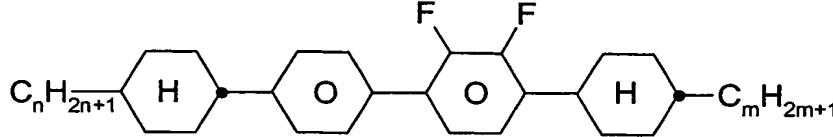
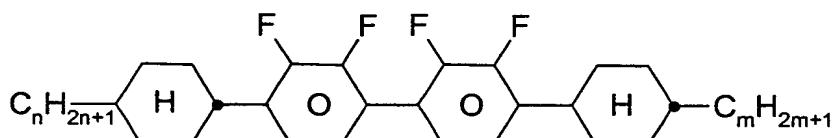
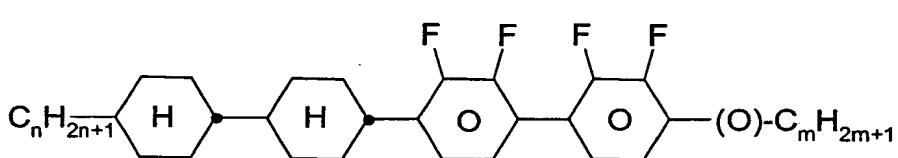
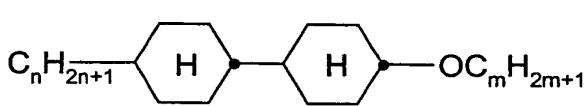
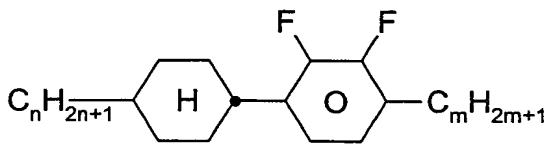
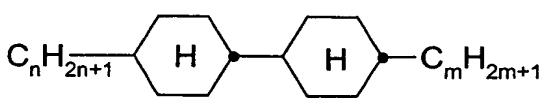
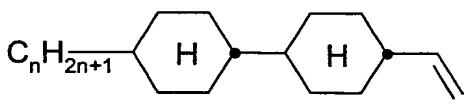
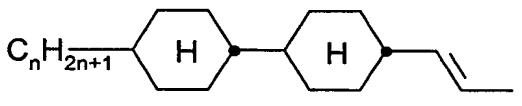
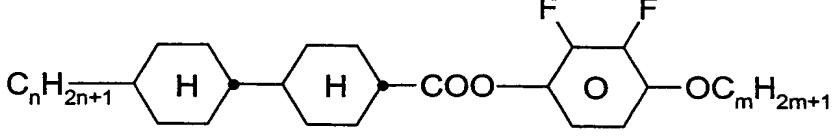
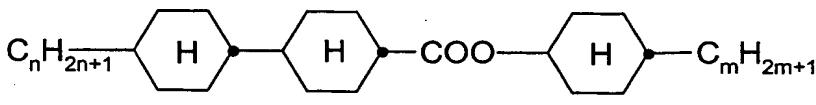
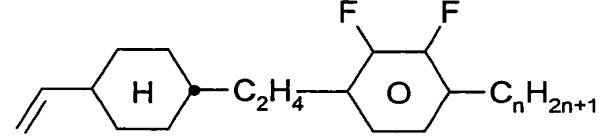
CCP-V-m

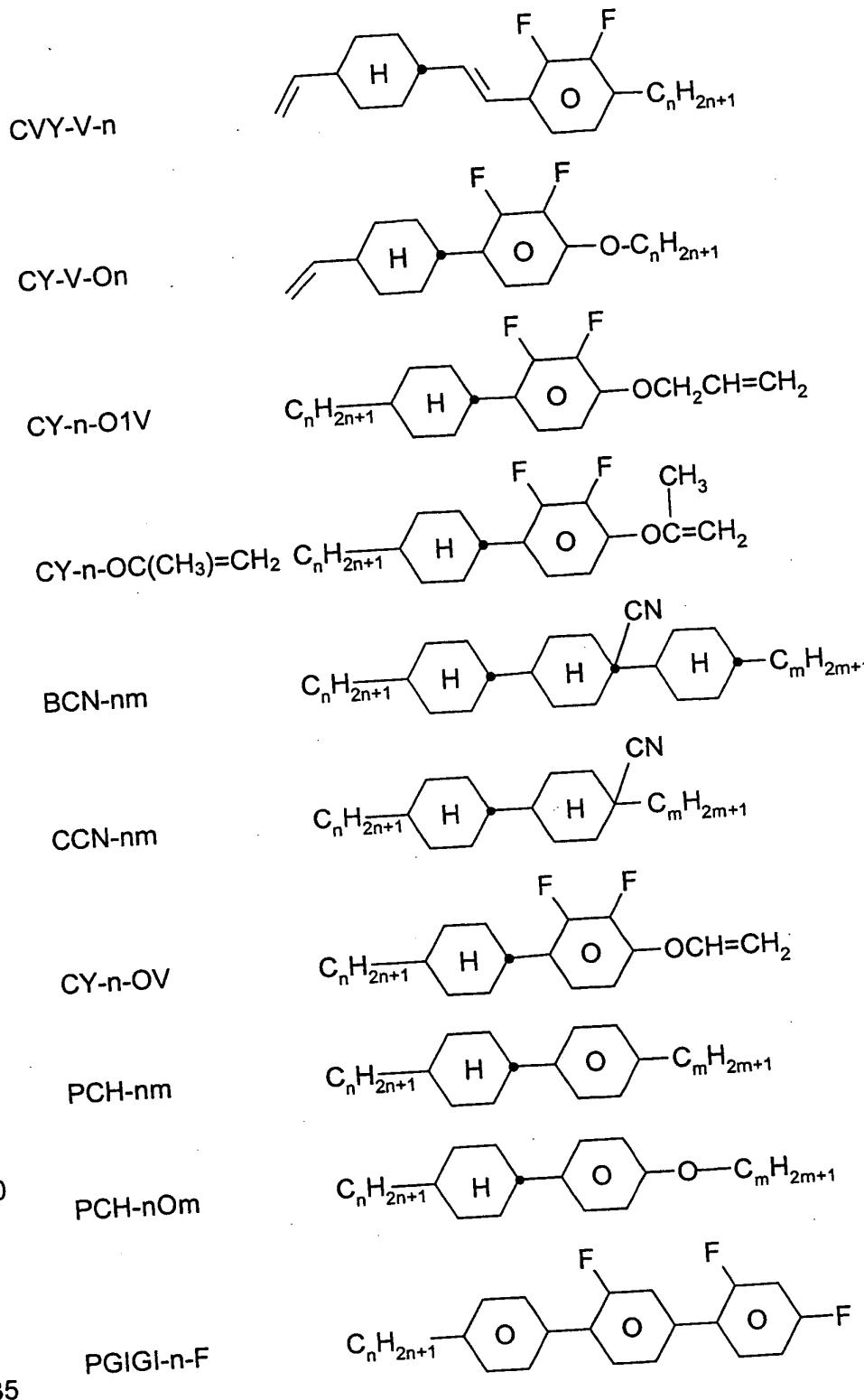


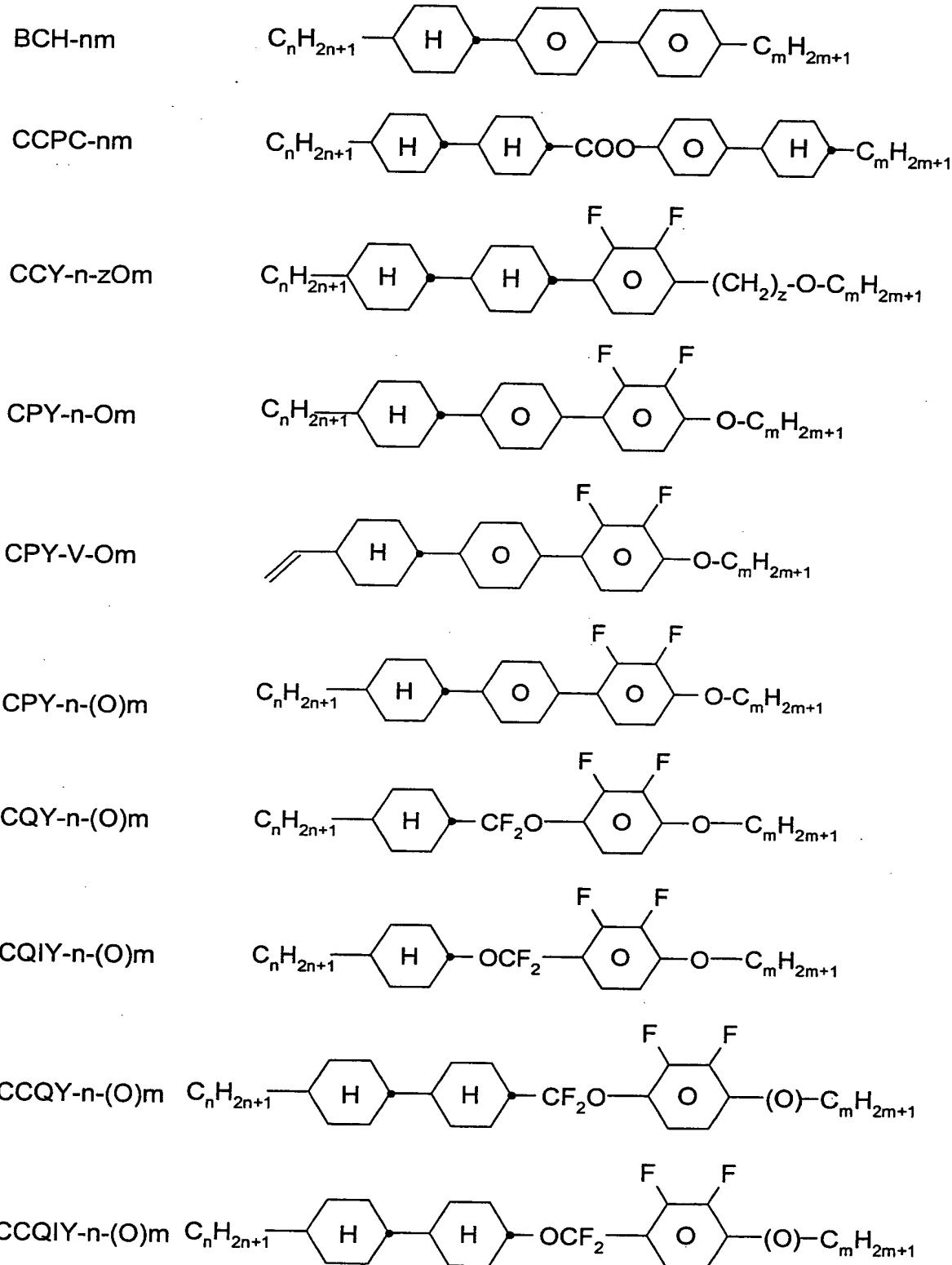
CCP-Vn-m

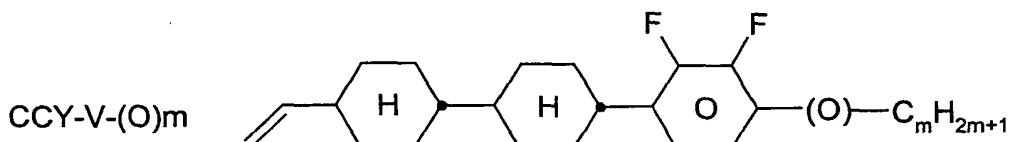
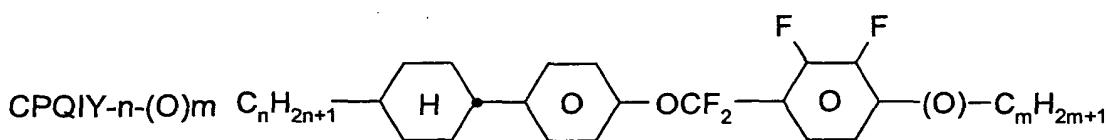
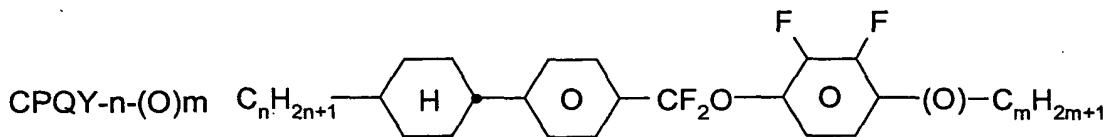


35

	CPYC-n-m	
5	CYYC-n-m	
10	CCYY-n-(O)m	
15	CCH-nOm	
20	CY-n-m	
25	CCH-nm	
	CC-n-V	
30	CC-n-V1	
	CP-nOmFF	
	CH-nm	
35	CEY-V-n	







Weiterhin bedeuten:

15 V_0 Schwellenspannung, kapazitiv [V] bei 20 °C

Δn die optische Anisotropie gemessen bei 20 °C und 589 nm.

20 $\Delta \epsilon$ die dielektrische Anisotropie bei 20 °C und 1 kHz

cp. Klärpunkt [°C]

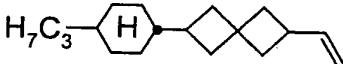
25 γ_1 Rotationsviskosität gemessen bei 20 °C [mPa·s]

LTS Low temperature stability

30 Die zur Messung der Schwellspannung verwendete Anzeige weist zwei planparallele Trägerplatten im Abstand von 20 µm und Elektroden-schichten mit darüberliegenden Orientierungsschichten aus SE-1211 (Nissan Chemicals) auf den Innenseiten der Trägerplatten auf, welche eine homöotrope Orientierung der Flüssigkristalle bewirken.

MischungsbeispieleBeispiel 1

5

PCH-304FF	12,0 %	Klärpunkt [°C]:	69,5
PCH-502FF	8,0 %	Δn [589 nm, 20 °C]:	+0,0920
PCH-504FF	15,0 %	Δε [1 kHz, 20 °C]:	-3,7
CCP-302FF	6,0 %	γ ₁ [mPa·s, 20 °C]:	111
CPY-2-O2	11,0 %		
CPY-3-O2	12,0 %		
CCP-V-1	5,0 %		
CC-3-V1	12,0 %		
CCH-35	8,0 %		
CC-5-V	5,0 %		
	6,0 %		

Beispiel 2

20

PCH-302FF	16,0 %	Klärpunkt [°C]:	74,5
PCH-502FF	12,0 %	Δn [589 nm, 20 °C]:	+0,0838
CCP-202FF	12,0 %	Δε [1 kHz, 20 °C]:	-3,9
CCP-302FF	11,0 %	K ₃ /K ₁ :	1,12
CCP-502FF	6,0 %	γ ₁ [mPa·s, 20 °C]:	107
CPY-2-O2	7,0 %	V ₀ [V]:	2,10
CC-5-V	20,0 %		
CC-3-V1	10,0 %		
	6,0 %		

30

35

Beispiel 3

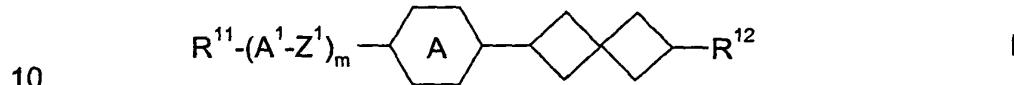
	PCH-302FF	16,0 %	Klärpunkt [°C]:	75,0
5	PCH-502FF	12,0 %	Δn [589 nm, 20 °C]:	+0,0822
	CCP-303FF	10,0 %	Δε [1 kHz, 20 °C]:	-3,7
	CCP-402FF	8,0 %	γ ₁ [mPa·s, 20 °C]:	102
	CCP-302FF	12,0 %	V ₀ [V]:	2,08
	CPY-2-O2	6,0 %		
10	CC-5-V	20,0 %		
	CC-3-V1	7,0 %		
		9,0 %		

Beispiel 4

	PCH-304FF	10,0 %	Klärpunkt [°C]:	81,5
	PCH-502FF	20,0 %	Δn [589 nm, 20 °C]:	+0,1098
	CCP-302FF	8,0 %	Δε [1 kHz, 20 °C]:	-3,8
20	BCH-32	9,0 %	γ ₁ [mPa·s, 20 °C]:	138
	CPY-2-O2	12,0 %	V ₀ [V]:	2,10
	CPY-3-O2	12,0 %		
	CC-3-V1	14,0 %		
		10,0 %		
25	CCP-V-1	5,0 %		

Patentansprüche

- 5 1. Flüssigkristallines Medium auf der Basis eines Gemisches von polaren Verbindungen mit negativer dielektrischer Anisotropie, dadurch gekennzeichnet, dass es mindestens eine Verbindung der Formel I,



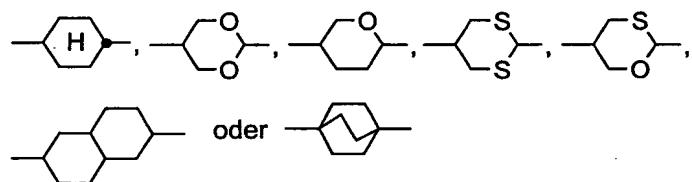
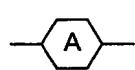
worin

- 15 R^{11} einen unsubstituierten, einen einfach durch CN oder CF_3 oder mindestens einfach durch Halogen substituierten Alkyl- oder Alkenylrest mit bis zu 15 C-Atomen, wobei in diesen Resten auch eine oder mehrere CH_2 -Gruppen durch -O-, -S-,
 20  , -C≡C-, -OC-O-, oder -O-CO- so ersetzt sein können, dass O-Atome nicht direkt miteinander verknüpft sind,

- 25 A^1 a) einen 1,4-Cyclohexenylen- oder 1,4-Cyclohexylenrest, worin eine oder zwei nicht benachbarte CH_2 -Gruppen durch -O- oder -S- ersetzt sein können,
 b) einen 1,4-Phenylenrest, worin eine oder zwei CH-Gruppen durch N ersetzt sein können,
 30 c) einen Rest aus der Gruppe Piperidin-1,4-diyl-, 1,4-Bicyclo[2,2,2]-octylen-, einen Naphthalin-2,6-diyl, Decahydronaphthalin-2,6-diyl, 1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin-2,6-diyl, Phenanthren-2,7-diyl, Fluoren-2,7-diyl,
 35

wobei die Reste a), b) und c) ein oder mehrfach durch Halogenatome substituiert sein können,

5



10

 Z^1

-CO-O-, -O-CO-, -CF₂O-, -OCF₂-, -CH₂O-, -OCH₂-,
 -CH₂CH₂-, -(CH₂)₄-, -C₂F₄-, -CH₂CF₂-, -CF₂CH₂-,
 -CH=CF-, -CF=CH-, -CF=CF-, -CH=CH-, -C≡C-
 oder eine Einfachbindung,

15

 R^{12}

Alkenyl mit 2-7 C-Atomen und

m

0, 1 oder 2

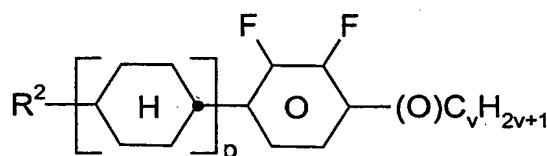
20

bedeuten,
 enthält.

2. Flüssigkristallines Medium nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es zusätzlich eine oder mehrere Verbindungen der Formel II,

25

30



II

worin

35

R² einen unsubstituierten, einen einfach durch CN oder CF₃ oder einen mindestens einfach durch Halogen substituierten Alkyl- oder Alkenylrest mit bis zu

5 15 C-Atomen, wobei in diesen Resten auch eine oder mehrere CH₂-Gruppen jeweils unabhängig voneinander durch -O-, -S-,  , -C≡C-,

10 -CO-, -CO-O-, -O-CO- oder -O-CO-O- so ersetzt sein können, dass O-Atome nicht direkt miteinander verknüpft sind,

p 1 oder 2, und

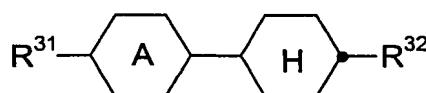
15 **v** 1 bis 6

bedeutet,

enthält.

20 3. Flüssigkristallines Medium nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass es zusätzlich eine oder mehrere Verbindungen der Formel III,

25

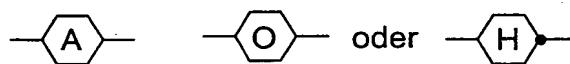


III

worin

30 R³¹ und R³² jeweils unabhängig voneinander einen geradkettigen Alkyl-, Alkenyl- oder Alkoxyrest mit bis zu 12 C-Atomen bedeuten, und

35



bedeuten,

enthält.

5

4. Flüssigkristallines Medium nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass es ein, zwei, drei, vier oder mehr Verbindungen der Formel I enthält.

10

5. Flüssigkristallines Medium nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil an Verbindungen der Formel I im Gesamtgemisch mindestens 5 Gew.-% beträgt.

15

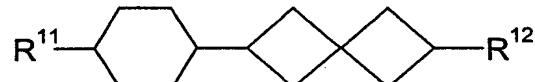
6. Flüssigkristallines Medium nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil an Verbindungen der Formel II im Gesamtgemisch mindestens 20 Gew.-% beträgt.

20

7. Flüssigkristallines Medium nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil an Verbindungen der Formel III im Gesamtgemisch mindestens 5 Gew.-% beträgt.

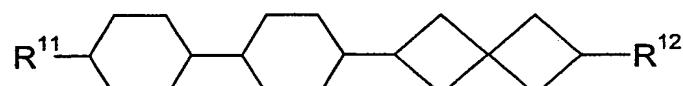
8. Flüssigkristallines Medium nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass es mindestens eine Verbindung ausgewählt aus den Formeln I1 bis I8,

25



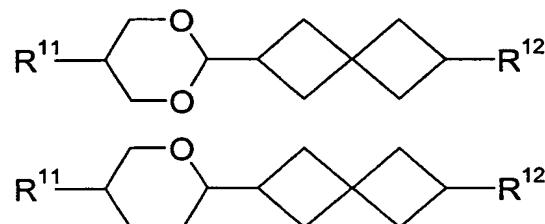
I1

30



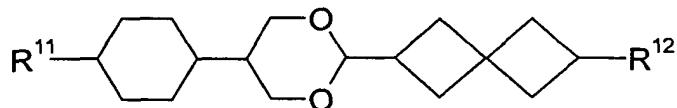
I2

35

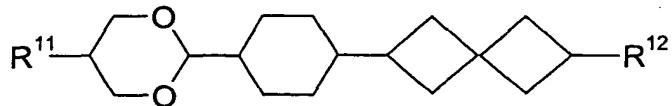


I3

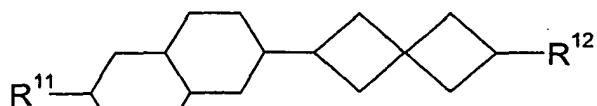
I4



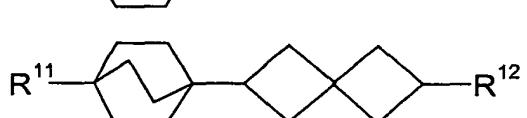
15



16



17



18

15

worin

R^{11} und R^{12} die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben,

enthält.

20

9. Flüssigkristallines Medium nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass es im wesentlichen aus

5-30 Gew.-% einer oder mehrerer Verbindungen der Formel I1.

25

und

20-70 Gew.-% einer oder mehrerer Verbindungen der Formel II

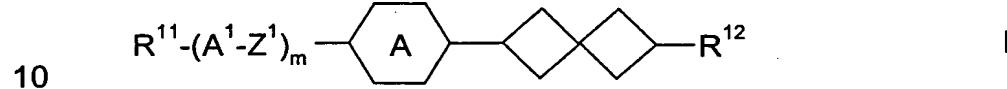
30

besteht.

10. Elektrooptische Anzeige mit einer Aktivmatrix-Addressierung basierend auf dem ECB- oder dem IPS-Effekt, dadurch gekennzeichnet, dass sie als Dielektrikum ein flüssigkristallines Medium nach einem der Ansprüche 1 bis 9 enthält.

Zusammenfassung

5 Die Erfindung betrifft ein flüssigkristallines Medium auf der Basis eines Gemisches von polaren Verbindungen mit negativer dielektrischer Anisotropie, welches mindestens eine Verbindung der Formel I,



worin

15 R^{11}, R^{12}, A^1, Z^1 und m in Anspruch 1 angegebene Bedeutungen haben,

enthält,

20 sowie seine Verwendung für eine Aktivmatrix-Anzeige basierend auf dem ECB- oder IPS-Effekt.

25

30

35